

## JP9316114

Publication Title:

PHOTOPOLYMERIZABLE COMPOSITION AND ACRYLIC  
PRESSURE-SENSITIVE ADHESIVE

Abstract:

Abstract of JP 9316114

(A) Translate this text PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a photopolymerizable composition which, when it is subjected to polymerization by ultraviolet irradiation, is insusceptible to the adverse effect of oxygen, and can polymerize to a polymer having a high polymerization degree while maintaining a polymer yield at a high level, at a high polymerization rate, even when a thin film having a thickness of a 100 $\mu$ m or less is subjected to polymerization, and an acrylic pressure sensitive adhesive which is excellent with respect to the balance between adhesion strength and cohesion at high temperatures. SOLUTION: This photopolymerizable composition comprises a vinyl monomer component mainly composed of a (meth)acrylic alkyl ester, mixed with a photopolymerization initiator A having a molar light absorption coefficient at a wavelength of 365nm of 200 (1.mol $\times$ cm $\times$  ) or more and a photopolymerization initiator B having a molar light absorption coefficient at a wavelength of 365nm of 200 (1.mol $\times$ cm $\times$  ) or less. This acrylic type pressure sensitive adhesive is prepd. by a method comprising polymerizing the vinyl monomer component through irradiation of an ultraviolet ray to the above photopolymerizable composition.

-----  
Courtesy of <http://v3.espacenet.com>

(19)日本国特許庁 (J P)

## (12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-316114

(43)公開日 平成9年(1997)12月9日

(51)Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 F 2/50	MDP		C 0 8 F 2/50	MDP
C 0 9 J 7/00	JHK		C 0 9 J 7/00	JHK
133/06	JDB		133/06	JDB

審査請求 未請求 請求項の数2 O L (全 7 頁)

(21)出願番号 特願平8-135122

(22)出願日 平成8年(1996)5月29日

(71)出願人 000002174

積水化学工業株式会社

大阪府大阪市北区西天満2丁目4番4号

(72)発明者 澤田 英一

京都市南区上鳥羽上調子2-2 積水化学  
工業株式会社内

(72)発明者 中壽賀 章

京都市南区上鳥羽上調子2-2 積水化学  
工業株式会社内

(54)【発明の名称】 光重合性組成物及びアクリル系粘着剤

## (57)【要約】

【課題】 紫外線重合法において、反応系に存在する酸素の影響を受けにくく、100 $\mu$ m以下の薄い膜厚のものであっても高い重合率を維持しながら重合度が高く、高速の重合が可能な光重合性組成物及び粘着力と耐熱凝集力とのバランスに優れたアクリル系粘着剤を得る。

【解決手段】 この発明の光重合性組成物は、(メタ)アクリル酸エステルを主成分とするビニル系モノマーに、波長365nmの分子吸光係数が200 ( $1 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ )以上の光重合開始剤(A)と波長365nmの分子吸光係数が200 ( $1 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ )以下の光重合開始剤(B)とが含有されてなる。また、この発明のアクリル系粘着剤は、上記光重合性組成物に紫外線を照射することによりビニル系モノマーを重合させてなる。

(2)

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (メタ) アクリル酸アルキルエステルを主成分とするビニル系モノマーに、波長365nmの分子吸光係数が200 ( $1 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) 以上の光重合開始剤 (A) と波長365nmの分子吸光係数が200 ( $1 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) 未満の光重合開始剤 (B) とが含有されてなる光重合性組成物。

【請求項2】 請求項1記載の光重合性組成物に紫外線を照射することによりビニル系モノマーを重合させてなるアクリル系粘着剤。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 この発明は、光重合性組成物及びこの光重合性組成物を用いて得られるアクリル系粘着剤に関する。

【0002】

【従来の技術】 (メタ) アクリル酸アルキルエステルを主成分とするビニル系モノマーに光重合開始剤が含有されてなる光重合性組成物は、主にアクリル系粘着剤の製造に用いられている。アクリル系粘着剤は、粘着力、凝集力等の粘着性能及び耐候性、耐熱性等の耐老化性能に優れ、特に粘着テープもしくはシートとして、包装用、事務用、電気絶縁用、表面保護用、医療用、自動車や建材等の各種部材の接合用などに広く利用されている。

【0003】 従来、この種のアクリル系粘着剤は、通常、アルキルの炭素数が4～12の (メタ) アクリル酸アルキルエステルを主成分とする主成分とするビニル系モノマーを、主に、溶液重合法、水性エマルジョン重合法及び紫外線重合法により重合させて製造されている。

【0004】 特に、紫外線重合法は、溶液重合法のように有機溶剤を使用しないので溶剤回収が不要で、安全保持も容易であり、また水性エマルジョン重合法のように多量の水を使用しないので多大な乾燥エネルギーも必要でなく、水溶性モノマーへの限定もない。さらに、厚膜の形成が容易で、しかも高分子量にできるので粘着性能や耐熱性の点でも有利である。

【0005】 しかし、空気中のように酸素が存在する雰囲気中で紫外線重合を行うと、反応系の酸素により重合反応が阻害され、重合速度が低下し、また残存モノマーも多くなる。

【0006】 このような問題を改善するために、主に、光重合性組成物の表面を剥離性を有するポリエステルフィルムやテフロンフィルム一時的に覆い、酸素 (空気) との接触を防止して紫外線を照射する方法、或いは窒素ガスや炭酸ガスなどの不活性ガスでイナート化されたボックス内で、このボックスの石英ガラスやパイレックスガラスやホウ酸ガラスごしに、紫外線を照射する方法が採用されている (例えば、特公昭55-2239号公報及び特公平7-68497号公報参照)。

【0007】

2

【発明が解決しようとする課題】 ところが、特に100  $\mu\text{m}$  以下の薄い膜厚のアクリル系粘着剤を得る場合には、酸素による影響を強く受け、例えば、紫外線の照射雰囲気中の酸素濃度が300ppm以下であっても、単官能の (メタ) アクリル酸アルキルエステルを光重合する場合は、上記従来の方法では改善の効果が小さく、まだ重合速度が低下し、また残存モノマーも多くなるという問題がある。

【0008】 この場合、光強度を上げることにより、酸素に捕捉される以上のラジカルを発生させると、酸素による影響を軽減することができるが、光重合開始剤の効率が悪くなり、また重合の制御も難しくなる。また、多官能のアクリル系プレポリマーやオリゴマー、或いは多官能のアクリル系モノマーを使用すると、架橋度は高くできるが重合度の高いものは得られず、粘着力と耐熱凝集力とのバランスに優れたアクリル系粘着剤を得るのが難しくなる。

【0009】 この発明は、上記の問題を解決するものであり、その目的とするところは、紫外線重合法において、反応系に存在する酸素の影響を受けにくく、100  $\mu\text{m}$  以下の薄い膜厚のものであっても高い重合率を維持しながら且つ重合度が高く、高速の重合が可能な光重合性組成物及び粘着力と耐熱凝集力とのバランスに優れたアクリル系粘着剤を提供することにある。

【0010】

【課題を解決するための手段】 この発明の光重合性組成物は、(メタ) アクリル酸エステルを主成分とするビニル系モノマーに、波長365nmの分子吸光係数が200 ( $1 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) 以上の光重合開始剤 (A) と波長365nmの分子吸光係数が200 ( $1 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) 以下の光重合開始剤 (B) とが含有されてなる (請求項1の発明)。

【0011】 また、この発明のアクリル系粘着剤は、上記アクリル系光重合性組成物に紫外線を照射することによりビニル系モノマーを重合させてなる。上記の構成により、この発明の目的を達成することができる。

【0012】 この発明に用いる (メタ) アクリル酸アルキルエステルは、粘着力、凝集力等の粘着性能を発現させるために、アルキル基の炭素数が2～14の (メタ) アクリル酸アルキルエステルが好ましく、アルキル基の炭素数が4～9の (メタ) アクリル酸アルキルエステルがさらに好ましい。

【0013】 このような (メタ) アクリル酸アルキルエステルとしては、例えばアクリル酸エチル、(メタ) アクリル酸*n*-プロピル、(メタ) アクリル酸イソプロピル、(メタ) アクリル酸*n*-ブチル、(メタ) アクリル酸*sec*-ブチル、(メタ) アクリル酸*t*-ブチル、(メタ) アクリル酸*n*-オクチル、(メタ) アクリル酸イソオクチル、(メタ) アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸イソノニル、(メタ) アクリル酸ラウリ

(3)

3

ルが挙げられる。これ等の(メタ)アクリル酸アルキルエステルは、それぞれ単独で用いてもよく、また2種以上を適宜に組み合わせて用いてもよい。

【0014】また、上記(メタ)アクリル酸アルキルエステル以外に、必要に応じてこれと共重合可能な他のビニル系モノマーを併用することができる。このような他のビニル系モノマーとしては、接着界面との分子間力を高め得る高極性や中極性のモノマーが好ましく、例えば(メタ)アクリル酸、イタコン酸、(無水)マレイン酸、(無水)フマル酸、(メタ)アクリロニトリル、N-ビニル-2-ピロリドン、N-ビニルカプロラクタム、アクリロイルモルフォリン、(メタ)アクリルアミド、(メタ)アクリル酸ジメチルアミノエチル、(メタ)アクリル酸ジエチルアミノエチル、ジメチルアミノロピルアクリルアミド、スチレン、酢酸ビニルなどが挙げられる。

【0015】これ等の他のビニル系モノマーは、上記(メタ)アクリル酸アルキルエステルに対して、一般に30重量%以下の範囲で併用されるのが好ましく、30重量%を越えると、得られる粘着剤の凝集力が高くなりすぎて凹凸面への接着性が低下する。

【0016】この発明においては、光重合開始剤として、波長365nmの分子吸光係数が200 ( $1 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ )以上の光重合開始剤(A)と波長365nmの分子吸光係数が200 ( $1 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ )未満の光重合開始剤(B)とを併用する。この場合、光重合開始剤(A)の上記分子吸光係数と光重合開始剤(B)との上記分子吸光係数とは、約100 ( $1 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ )以上離れているものが好ましい。

【0017】ここで、光重合開始剤の分子吸光係数 $\epsilon$  ( $1 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ )は、Lambert-Bearの法則により、式 $\log(I/I_0) = -\epsilon d c$ で表され、波長365nmの光を用い、 $I$ 、 $I_0$ 、 $d$ 及び $c$ を測定することにより得られる。但し、 $I_0$ は系に入射した光の強度、 $I$ は透過した光の強度、 $d$ は系の厚さ(cm)、 $c$ は光重合開始剤の濃度( $\text{mol/l}$ )である。

【0018】上記光重合開始剤(A)としては、例えば2, 4, 6-トリメチルベンゾイルジフェニルフォスフィンオキサイド[ルシリンTOP: BASF社製](波長365nmの分子吸光係数 $\epsilon = 550$ )、ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モリフォリノフェニル)-ブタン-1[イルガキュア369: チバガイギー社製](波長365nmの分子吸光係数 $\epsilon = 3000$ )などが挙げられる。

【0019】これ等の光重合開始剤(A)は、(メタ)アクリル酸エステルを主成分とするビニル系モノマー100重量部に対して、一般に0.5重量部以下の範囲で含有されるのが好ましい。この光重合開始剤(A)の含有量が0.5重量部を越えると、得られる粘着剤(ポリ

4

マー)の分子量が低下し、必要な初期凝集力が得られなくなる可能性がある。

【0020】また、光重合開始剤(B)としては、例えば4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル(2-ヒドロキシ-2-プロピル)ケトン[ダロキュア-2959: メルク社製](波長365nmの分子吸光係数 $\epsilon = 10$ )、 $\alpha$ -ヒドロキシ- $\alpha$ ,  $\alpha'$ -ジメチル-アセトフェノン[ダロキュア-1173: メルク社製](波長365nmの分子吸光係数 $\epsilon = 10$ )、2, 2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン(イルガキュア651: チバガイギー社製)(波長365nmの分子吸光係数 $\epsilon = 110$ )、2-ヒドロキシ-2-シクロヘキシルアセトフェノン(イルガキュア184: チバガイギー社製)(波長365nmの分子吸光係数 $\epsilon = 20$ )などが挙げられる。

【0021】これ等の光重合開始剤(B)は、(メタ)アクリル酸アルキルエステルを主成分とするビニル系モノマー100重量部に対して、一般に0.01~5重量部の範囲で含有されるのが好ましく、0.05~3重量部の範囲で含有されるのがさらに好ましい。この含有量が0.01重量部よりも少ないと、重合を十分に完結させるのが難しくなり、得られる粘着剤(ポリマー)にモノマーが残存し、モノマーの臭いが残る。逆に、この含有量が5重量部を超えると、ラジカル発生量が多くなって、得られる粘着剤(ポリマー)の分子量が低下し、必要な初期凝集力が得られなくなる可能性がある。得られなくなる恐れがある。

【0022】なお、得られる粘着剤(ポリマー)の分子量を調節するために、チオール化合物やハロゲン化合物などの連鎖移動剤を用いることができる。チオール化合物としては、n-ドデシルメルカプタン、2-メルカプトエタノール、 $\beta$ -メルカプトプロピオン酸、 $\beta$ -メルカプトプロピオン酸オクチル、 $\beta$ -メルカプトプロピオン酸メトキシブチル、トリメチロールプロパントリス(β-チオプロピオネート)、チオグリコール酸ブチル、プロパンチオール類、ブタンチオール類、チオホスファイト類などが挙げられ、ハロゲン化合物としては四塩化炭素などが挙げられる。得られる粘着剤(ポリマー)の重量平均分子量は、一般に30~100万に調節するのが好ましく、特に60~100万に調節するのがさらに好ましい。

【0023】さらに、この発明においては、上記光重合開始剤とともに、多官能ビニル系モノマー化合物からなる光架橋剤を用いるのが好ましい。このような光架橋剤としては、ヘキサジオールジ(メタ)アクリレート、(ポリ)エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、(ポリ)プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールジ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、トリメチロ

(4)

5

ールプロパントリ（メタ）アクリレートなどが挙げられる。

【0024】これ等の光架橋剤は、得られる粘着剤（ポリマー）の耐熱性や高温での凝集性を向上させるもので、（メタ）アクリル酸アルキルエステルを主成分とするビニル系モノマー100重量部に対して、一般に0.01～5重量部の割合で使用される。この使用量が0.01重量部よりも少ないと、得られる粘着剤（ポリマー）に十分な架橋構造が生成せず高温での凝集力が充分に増加しない。逆に、この使用量が5重量部を超えると、架橋構造の生成が多すぎて粘着力が低下する。

【0025】さらに、この発明においては、従来のアクリル系粘着剤に配合されているような粘着付与剤を配合してもよい。このような粘着付与剤としては、ロジン系樹脂、変性ロジン系樹脂、テルペン樹脂、テルペンフェノール樹脂、芳香族変性テルペン樹脂、石油樹脂（脂肪族系、芳香族系、脂環族系）、クマロン樹脂等が挙げられる。これ等の粘着付与剤は、一般に上記光重合性の液状組成物100重量部に対して3～10重量部の範囲で配合される。

【0026】また、この発明においては、上記光重合性組成物に、増粘剤やチキソトロップ剤、増量剤や充填剤などの通常用いられる配合剤を添加してもよい。増粘剤としては、アクリルゴム、エピクロロヒドリンゴムなどがあり、チキソトロップ剤としては、コロイドシリカ、ポリビニルピロリドンなどがある。光重合性の液状組成物を増粘する方法としては、上記の増粘剤やチキソトロップ剤によるほか、例えば紫外線を少量照射して、予め光重合性組成物を一部重合させる方法も採用される。

【0027】増量剤としては、炭酸カルシウム、酸化チタン、クレーなどがあり、充填剤としては、ガラスパルン、アルミナパルン、セラミックパルンなどの無機中空体、ナイロンビーズ、アクリルビーズ、シリコンビーズなどの有機球状体、塩化ビニリデンパルン、アクリルパルンなどの有機中空体、ポリエステル、レーヨン、ナイロンなどの短繊維がある。上記のような充填剤は、一般に支持体となる基材のない粘着テープもしくはシートを製造する場合に補強のために添加される。

【0028】この発明の光重合性組成物は、通常、剥離紙、剥離型枠などの上に塗布又は注入されるか、或いはプラスチックフィルム、紙、セロハン、布、不織布、金属箔などの基材に塗布又は含浸される。前者の場合は基材のない粘着テープもしくはシートが得られる。また、光重合性組成物を構成する（メタ）アクリル酸エステルを主成分とするビニル系モノマーの組成によっては、粘着剤とは異なる用途に使用される表面硬度の高い硬化塗膜を得ることも可能である。

【0029】なお、この発明の光重合性組成物の光重合は、反応系に存在する酸素の影響を受けにくく、厚い膜厚の場合は空気中での紫外線重合が可能であるが、特に

6

100 $\mu$ m以下の薄い膜厚のアクリル系粘着剤を得る場合には、従来と同様に光重合性組成物の表面を剥離性を有するポリエステルフィルムやテフロンフィルム一時的に覆い、酸素（空気）との接触を防止して紫外線を照射する方法、或いは窒素ガスや炭酸ガスなどの不活性ガスでイナート化されたボックス内で、このボックスの石英ガラスやパイレックスガラスやホウ酸ガラスごしに、紫外線を照射する方法が採用される。しかし、この場合、紫外線の照射雰囲気中の酸素濃度は、従来よりも高くすることができ、照射雰囲気中の酸素濃度は5000ppm以下とするのが好ましく、1000ppm以下とするのがさらに好ましい。

【0030】照射に用いられる紫外線ランプとしては、波長450nm（ナノメートル）以下に発光分布を持つものが用いられ、その例としては、ケミカルランプ、ブラックライトランプ、マイクロウェーブ励起水銀ランプ、低圧、高圧、超高圧水銀ランプ、メタルハライドランプ、蛍光灯などが挙げられる。この中でもケミカルランプは、光重合開始剤の活性波長領域の光を効率よく発光し、得られる粘着剤（ポリマー）の粘弾性的性質を架橋により低下させるような短波長の光や光重合性組成物を蒸発させるような長波長の光を多く発光しないため、好適である。

【0031】紫外線が照射されると、光重合開始剤の作用により、光重合性組成物を構成する（メタ）アクリル酸アルキルエステルを主成分とするビニル系モノマーが重合し、高分子量の粘着剤（ポリマー）が得られる。紫外線の光強度は、得られる粘着剤（ポリマー）の重合度を左右する主な因子であり、目的の粘着剤の性能ごとに適宜制御される。例えば、光重合開始剤の光分解に有効な波長領域（通常は波長430nm以下に発光分布を持つものが用いられ、波長365nm付近に強い発光分布を持つものが用いられる）の光強度は、得られる粘着剤（ポリマー）の重合度を高くするために、一般に0.1～10mW（ミリワット）/cm<sup>2</sup>の範囲に設定するのが好ましい。

【0032】紫外線の照射による重合反応は、比較的低温で重合反応を行うことが可能となり、重合反応の制御が容易で最大の反応温度が30℃以下となるように冷却しながら行われる。これよりも高い温度では重合反応が制御できなくなってゲル化を引き起こし、得られる粘着剤の粘着性能にバラツキが生じる。重合反応の温度を制御するには、例えば基材に塗布された光重合性の液状組成物に紫外線を照射して重合させる際に、塗布面と反対側の基材面に冷却水や冷却風を吹きかけたり、塗布面と反対側の基材面に冷却されたステンレスベルトを接触させる方法等により容易に行うことができる。

【0033】（作用）（メタ）アクリル酸エステルを主成分とするビニル系モノマーに波長365nmの分子吸光係数が200（1・mol<sup>-1</sup>・cm<sup>-1</sup>）以上の光重合

(5)

7

開始剤 (A) と波長 365 nm の分子吸光係数が 200 ( $1 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) 以下の光重合開始剤 (B) とが含有されてなる光重合性の液状組成物に紫外線が照射されると、光照射に用いられる紫外線ランプは、一般に波長 430 nm 以下に発光分布を持つものが用いられ、波長 365 nm 付近に強い発光分布を持っているので、上記光重合開始剤 (A) により光重合初期に多くのラジカルを発生し、これに反応系に存在する酸素が捕捉され消失する。

【0034】それゆえ、酸素による影響を受けにくくなり、反応開始までの反応誘導期間を短縮することができ、高速での光重合が可能となる。さらに、光重合開始剤 (B) により、反応誘導期間後の発生ラジカル量を少なくすることで重合度を高くすることが可能となる。

#### 【0035】

#### 【発明の実施の形態】

(実施例) 以下、この発明の実施例及び比較例を示す。

#### 実施例 1

アクリル酸 n-ブチル 97 重量部、アクリル酸 3 重量部、光重合開始剤 (A) として 2, 4, 6-トリメチルベンゾイルジフェニルフォスフィンオキサイド [ルシリン TOP: BASF 社製] (波長 365 nm の分子吸光係数  $\epsilon = 550$ ) 0.03 重量部、光重合開始剤 (B) として 4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル (2-ヒドロキシ-2-プロピル) ケトン [ダロキユアー 2959: メルク社製] (波長 365 nm の分子吸光係数  $\epsilon = 10$ ) 0.2 重量部を、均一になるまで混合して、光重合性組成物を得た。

【0036】この光重合性組成物を、10℃に冷却されたステンレス板に密着させた 38  $\mu\text{m}$  のポリエステルフィルム (PET フィルム) 上に 30  $\mu\text{m}$  の厚さに塗布し、その塗布面を剥離性の表面を有するポリエステルフィルム (PET フィルム) で一時的にカバーし、その上からケミカルランプを用いて照射面のランプ強度が 1.0  $\text{mW}/\text{cm}^2$  となるようにランプ高さを設定して 10 分間紫外線を照射して、上記モノマーを重合させ、光重合物 (粘着剤) の層を有するシートを得た。

#### 【0037】実施例 2

光重合開始剤 (B) として 4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル (2-ヒドロキシ-2-プロピル) ケトン [ダロキユアー 2959: メルク社製] 0.2 重量部に替えて、2, 2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン (イルガキュア 651: チバガイギー社製) (波長 365 nm の分子吸光係数  $\epsilon = 110$ ) 0.05 重量部を用い、それ以外は実施例 1 と同様に行って、光重合物 (粘着剤) の層を有するシートを得た。

#### 【0038】比較例 1

光重合開始剤として 4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル (2-ヒドロキシ-2-プロピル) ケトン [ダロキユアー 2959: メルク社製] (波長 365 nm の分

8

子吸光係数  $\epsilon = 10$ ) 0.2 重量部のみ用い、それ以外は実施例 1 と同様に行って、光重合物 (粘着剤) の層を有するシートを得た。

#### 【0039】比較例 2

光重合開始剤として 2, 2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン (イルガキュア 651: チバガイギー社製) (波長 365 nm の分子吸光係数  $\epsilon = 110$ ) 0.05 重量部のみ用い、それ以外は実施例 1 と同様に行って、光重合物 (粘着剤) の層を有するシートを得た。

#### 【0040】比較例 3

光重合開始剤として 2, 2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン (イルガキュア 651: チバガイギー社製) (波長 365 nm の分子吸光係数  $\epsilon = 110$ ) 0.2 重量部のみ用い、それ以外は実施例 1 と同様に行って、光重合物 (粘着剤) の層を有するシートを得た。

#### 【0041】実施例 3

アクリル酸 n-ブチル 97 重量部、アクリル酸 3 重量部、ヘキサンジオールジアクリレート 0.02 重量部、光重合開始剤 (A) として 2, 4, 6-トリメチルベンゾイルジフェニルフォスフィンオキサイド [ルシリン TOP: BASF 社製] (波長 365 nm の分子吸光係数  $\epsilon = 550$ ) 0.03 重量部、光重合開始剤 (B) として 2, 2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン (イルガキュア 651: チバガイギー社製) (波長 365 nm の分子吸光係数  $\epsilon = 110$ ) 0.05 重量部を、均一になるまで混合して、光重合性組成物を得た。この光重合性組成物を用い、それ以外は実施例 1 と同様に行って、粘着剤の層を有する粘着シートを得た。

#### 【0042】比較例 4

光重合開始剤として 2, 2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン (イルガキュア 651: チバガイギー社製) (波長 365 nm の分子吸光係数  $\epsilon = 110$ ) 0.05 重量部のみ用い、それ以外は実施例 3 と同様に行って、粘着剤の層を有する粘着シートを得た。

#### 【0043】比較例 5

光重合開始剤として 2, 2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン (イルガキュア 651: チバガイギー社製) (波長 365 nm の分子吸光係数  $\epsilon = 110$ ) 0.2 重量部のみ用い、それ以外は実施例 3 と同様に行って、粘着剤の層を有する粘着シートを得た。

【0044】上記実施例 1、2 及び比較例 1、2、3 で得られた光重合物 (粘着剤) の層を有するシートにおける光重合物 (粘着剤) の重量平均分子量及び残存モノマーを、下記の方法により測定した。その結果を表 1 に示す。なお、残存モノマーが少ないことは重合率が高いことを意味する。

【0045】また、実施例 3 及び比較例 4、5 で得られた粘着剤の層を有する粘着シートにおける粘着剤の残存モノマー及び粘着性能 (粘着力及び耐熱保持力) を、下記の方法により測定した。その結果を表 2 に示す。

50

(6)

9

【0046】表1の結果から、この発明の光重合性組成物は、 $100\mu\text{m}$ 以下の薄い膜厚のものであっても高い重合率を維持しながら且つ重合度が高く、高速の重合が可能であることがわかる。また、表2の結果から、この発明のアクリル系粘着剤は、上記の光重合性組成物から効率よく得られ、 $100\mu\text{m}$ 以下の薄い膜厚で、粘着力と耐熱凝集力とのバランスに優れていることがわかる。

【0047】＜重量平均分子量の測定＞シートの光重合物又は粘着剤をテトラヒドロフランに溶解させ、不溶解分を取り除いて得た試料溶液を、ゲル透過クロマトグラフィー（GPC）により、標準ポリスチレンを基準として、屈折検出計を用いて測定した。

【0048】＜残存モノマーの測定＞ポリエチレングリコール（ガスクロ工業社製の商品名20M）を担持したChromosorb Wを酸処理した分離カラム及び水素炎イオン化検出器を有するガスクロマトグラフィー（島津製作所製の商品名GC-6A）を用いて、粘着シートの粘着剤中の残存モノマーを測定した。

【0049】＜粘着力の測定＞幅25mm×長さ100mm＊

10

＊の上記粘着シートを、厚さ1.5mmのステンレス板（SUS304）に、重さ1kgのゴムローラーで300mm/分の速度で押し付けながら貼り付け、これを温度23℃、相対湿度65%の雰囲気中で20分間放置し、その後温度23℃、相対湿度65%の雰囲気中で、引張試験機を用いて300mm/分の速度で粘着シートの自由端を180度の方向に引張って剥離させ、その最大の剥離強度を粘着力とした（JIS Z 0237参照）。

【0050】＜耐熱保持力の測定＞幅25mm×長さ100mmの上記粘着シートを、厚さ1.5mmのステンレス板（SUS304）に、重さ1kgのゴムローラーで300mm/分の速度で押し付けながら粘着面積が幅25mm×長さ25mmとなるように貼り付け、20分間放置した後、80℃の雰囲気中に1時間放置し、この粘着シートの自由端に1kgの重りを垂直に吊し、1時間後の粘着シートのずれ長さを測定し、これを耐熱保持力とした（JIS Z 0237参照）。

【0051】

【表1】

		実施例		比較例		
		1	2	1	2	3
光重合性組成物の組成（重量部）	アクリル酸アルキルエステル					
	・アクリル酸n-ブチル	97	97	97	97	97
	他のビニル系モノマー					
	・アクリル酸	3	3	3	3	3
	光重合開始剤（A）					
光重合開始剤（B）	・ルシリンTOP（分子吸光係数 $\epsilon=550$ ）	0.03	0.03	—	—	—
	・ドロキユアー2959（分子吸光係数 $\epsilon=10$ ）	0.2	0.05	0.2	—	—
	・イルガキュアー651（分子吸光係数 $\epsilon=110$ ）	—	—	—	0.05	0.2
照射条件	塗膜の厚さ（ $\mu\text{m}$ ）	30	30	30	30	30
	PETフィルムで被覆	被覆	被覆	被覆	被覆	被覆
	光強度（ $\text{mW}/\text{cm}^2$ ）	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
照射時間（分）		10	10	10	10	10
光重合物（粘着剤）の物性						
・重量平均分子量（万）		131.4	128.7	132.5	130.4	48.3
・残存モノマー（重量%）		6.3	5.4	43.2	36.6	0.3

【0052】

【表2】

(7)

11

		実施例	比較例	
		3	4	5
光重合性組成物の組成（重量部）	アクリル酸アルキルエステル			
	・アクリル酸n-ブチル	97	97	97
	他のビニル系モノマー			
	・アクリル酸	3	3	3
光架橋剤	光重合開始剤（A）			
	・ヘキサジオールジアクリレート	0.02	0.02	0.02
	光重合開始剤（B）			
	・ルシリンTOP（分子吸光係数 $\epsilon = 550$ ）	0.03	—	—
照射条件	光重合開始剤（B）			
	・イルガキュア651（分子吸光係数 $\epsilon = 110$ ）	0.05	0.05	0.20
	塗膜の厚さ（ $\mu\text{m}$ ）	30	30	30
	PETフィルムで被覆	被覆	被覆	被覆
粘着剤の性能	光強度（ $\text{mW}/\text{cm}^2$ ）	1.0	1.0	1.0
	照射時間（分）	10	10	10
	・残存モノマー（重量%）	5.1	43.4	3.2
	・粘着力（ $\text{g}/25\text{mm}$ ）	1080	1040	1140
	・耐熱保持力（ずれ $\text{mm}$ ）	0.1	1.4	1.8
	（ $80^\circ\text{C} \times 1$ 時間）			

12

## 【0053】

【発明の効果】上述の通り、この発明の光重合性組成物は、（メタ）アクリル酸エステルを主成分とするビニル系モノマーに、波長365nmの分子吸光係数が200（ $1 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ）以上の光重合開始剤（A）と波長365nmの分子吸光係数が200（ $1 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ）以下の光重合開始剤（B）とが含有されてなり、特に光重合開始剤（A）と光重合開始剤（B）との作用により、反応系に存在する酸素の影響を受けにくく、100 $\mu\text{m}$ 以下の薄い膜厚のものであっても高い重合率を維持しながら且つ重合度が高く、高速の重合が可能な光重合性組成物が得られる。

10 く、100 $\mu\text{m}$ 以下の薄い膜厚のものであっても高い重合率を維持しながら且つ重合度が高く、高速の重合が可能な光重合性組成物が得られる。

【0054】また、この発明のアクリル系粘着剤は、上記光重合性組成物に紫外線を照射することによりビニル系モノマーを重合させてなり、上記のような光重合性組成物の奏する効果が相まって、100 $\mu\text{m}$ 以下の薄い膜厚からなり、粘着力と耐熱凝集力とのバランスに優れたアクリル系粘着剤が効率よく得られる。